

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-295614

(43)Date of publication of application : 21.10.1994

(51)Int.Cl.

H01B 1/16
C04B 41/88
C09D 5/24
C09D 7/12
H01C 1/14
// H01G 1/14

(21)Application number : 05-080517

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1993

(72)Inventor : YOKOYAMA AKINORI
SHIBA HIROAKI

(54) CONDUCTIVE PASTE FOR BAKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide viscous copper alloy conductive paste which is stable enough even in the printing with a fine line and has long-term preservability, not to speak of having resistance to oxidation.

CONSTITUTION: Paste for baking is expressed by general formula Ag_xCu_{1-x} (but, $0.001 \leq x \leq 0.4$, atomic rate), and the concentration of silver on the surface is higher than average concentration of silver, and besides, it has a region where the concentration of silver increases toward surface. Furthermore, it comprises 100 pts.wt. of copper alloy powder containing 0.1-1000ppm of titanium components, 0.1-30 pts.wt. of glass frits, and organic vehicles. As a result, as compared with conventional copper paste, it is not only excellent in resistance to oxidation at baking but also excellent in resistance to oxidation in preservation of paste, therefore it gives stable viscosity property even at printing of a fine line circuit and at long-term preservation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295614

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16	Z	7244-5G		
C 0 4 B 41/88	C			
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4J		
7/12	P S K	7211-4J		
H 0 1 C 1/14	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-80517	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)4月7日	(72)発明者	横山 明典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	柴 弘明 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 焼成用導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】 耐酸化性を有することはもちろんのこと、ファインラインでの印刷でも十分安定であり、長期保存性もある粘度を有する銅合金ペーストを提供する。

【構成】 一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、原子比) で表され、表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、且つ表面に向かって銀濃度が増加する領域を有し、さらにチタン成分を $0.1 \sim 1000 \text{ ppm}$ 含有する銅合金粉末100重量部、ガラスフリット $0.1 \sim 30$ 重量部、有機ビヒクルからなる焼成用ペースト。

【効果】 従来の銅ペーストに比べ焼成時の耐酸化性に優れるのみならず、ペースト保存においても優れた耐酸化性を有し、そのため、ファインライン回路印刷時、長期保存時にも安定な粘度特性を与えるペーストである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 Ag_xCu_{1-x} （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 x は原子比）で表され、且つ粒子表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、表面近傍で銀濃度が表面に向かって増加する領域を有し、且つチタン成分を粒子表面に $0.1 \sim 1000$ ppm有する導電粉末100重量部に対して、ガラスフリット $0.1 \sim 30$ 重量部、有機ビヒクルを含有することを特徴とする焼成用ペースト。

【請求項2】 請求項1記載のガラスフリットがチタン成分を $0.1 \sim 1000$ ppm含有することを特徴とする焼成用ペースト。

【請求項3】 請求項1または2記載の焼成ペーストに導電粉末100重量部に対して、さらに、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化ビスマス、酸化ほうそ、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化すず、酸化アルミニウム、酸化バリウム粉末から選ばれた1種以上の酸化物粉末を $0.1 \sim 15$ 重量部含有してなる焼成用ペースト。

【請求項4】 請求項3記載の酸化物粉末がチタン成分を $0.1 \sim 1000$ ppm含有してなる焼成用ペースト。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の焼成用ペーストに銅合金粉末100重量部に対して、ペースト中に $0.1 \sim 1000$ ppm含有してなる焼成用ペースト。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の焼成用ペーストを用いた導電回路。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の焼成用ペーストを用いた積層セラミックコンデンサー外部電極。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の焼成用ペーストを用いた低温焼成多層回路基板外部導体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、焼成用導電性ペーストに関するものであり、ハイブリッドIC導電回路、積層セラミックコンデンサー外部電極、低温焼成多層回路基板外部導体、低温焼成多層回路基板内部導体、積層セラミックコンデンサー内部電極、LCフィルター外部導体、抵抗体端子電極などに応用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来より、焼成用導電ペーストとして、銀、金、白金、銀パラジウム、銅、銅銀合金などの粉末を用いたものが公知である。これら公知のペーストはセラミックス基板上に印刷あるいは塗布され、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度で焼成して、基焼結して導体として用いられてきた。銀、金、白金、銀パラジウムなどの貴金属粉末を用いたものでは空气中で焼成し、焼結して用いられてきており、銅、銅合金粉末の場合には窒素などを

主成分にした不活性雰囲気中で焼結が行われてきた。

焼成用導電性ペーストとして、前記導電粉末を用いて調製されているが、導電粉末のほかに、基板との接着力を持たせるためガラスフリット、粘度調整として公知のエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などを溶剤とともに用いた有機ビヒクルなどが用いられてきた。

【0003】 これらの導電性ペーストを用いてセラミックス基板あるいはチップ部品に回路あるいは電極形成する場合、スクリーンによる印刷や、 dip 塗布が用いられている。スクリーン印刷などの場合、回路のファインライン化が進む中で回路幅が $100 \mu\text{m}$ 前後での印刷が必要になってきている。そのため、量産の場合などにもペースト粘度の安定性がより必要とされてきた。ペースト粘度があまりにも高すぎると、印刷回路に掠れが生じて断線がおこり易く、低粘度過ぎると、印刷回路がだれたりして、隣のラインとショートしたりとか粘度調整と粘度の保存中の安定性が必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記に示される金、白金、パラジウム、銀などの貴金属粉末を用いたペーストではコストアップのほかに、形成導体回路間のマイグレーション、はんだ食われの問題があり、高周波回路、高密度回路及び高密度実装には使用が困難である。銀パラジウム、銀白金などの組み合わせなども公知であるが、抵抗値の高いパラジウム、白金を用いているため導電性が悪く使用ライン幅が限定されてきた。

【0005】 銅粉を用いた焼成用ペーストは、前記に示されるように、いくつかの課題があり、これまでにいろいろの試みが報告されてきたが、本質的に銅粉の耐酸化性が悪いという問題点は依然解決されていない。銅の耐酸化性が悪いいろいろな弊害をもたらしてきた。すなわち、窒素中焼成であっても焼結膜のはんだ付け性が悪く、焼結膜自体の保存性も無かった。また、ペースト中でも分散された銅粉表面の酸化が徐々に進み、通常のペースト保存期間中においても銅粉末表面に酸化物を形成することで有機ビヒクル中の凝集性やなじみも変化しペースト粘度が変化する欠点を有している。そのため、 $100 \mu\text{m}$ ライン印刷の様な粘度の安定性が必要な用途では、作業時にわざわざ溶剤を添加し再調整して用いざるを得なかった。

【0006】 そのため、銅酸化防止剤をペーストに添加する試みもあるが（例えば、特開平4-277406号）、添加することで粘度が安定になるのにかなりの日数を要したり、粘度が不安定性になったり、やはり銅粉であるため本質的酸化防止には至っていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式 Ag_xCu_{1-x} （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 x は原子比）で表され、且つ粒子表面の銀濃度が平均の銀濃度より

り高く、表面近傍で銀度が表面に向かって増加する領域を有し、且つチタン成分を粒子表面に0.1～1000ppm有する導電粉末100重量部に対して、ガラスフリット0.1～30重量部、有機ビヒクルを含有することを特徴とする焼成用ペーストに関し、より詳しくは該組成の焼成ペースト導電粉末100重量部に対して、さらに、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化ビスマス、酸化ほう素、酸化鉛、酸化カミウム、酸化亜鉛、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化すず、酸化アルミニウム化バリウム粉末から選ばれた1種以上を0.1～15重量部添加してなる焼成用導電性ペーストに関するものである。本発明で用いられる銅合金粉末は、すでに、本出願人により出願されている特開平02-282401号に開示されている方法で作製されるのが好ましい。中でも、不活性ガスアトマイズ法を用いるのが良い。不活性ガスアトマイズ法としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素などのガスあるいは、これらから選ばれた混合ガスをかかる組成の銅、銀の融液に対して断熱膨張により発生した高速気流を噴出し、微粉末化するものである。断熱膨張前の圧力は5kg/cm²以上が好ましく、さらに、15kg/cm²以上が好ましい。かかる組成の融液をアトマイズする際、1200℃以上の温度であることが好ましい。アトマイズするときのガス/融液質量速度比は2以上が好ましい。本発明で用いる銅合金粉末は銀量0.001～0.4であるが、0.001未満であると耐酸化性が不十分でペースト保存時の表面の酸化が進む。そのため、ペーストの粘度が上昇する。0.4を越える場合には、銀のマイグレーションの問題が起こる。好ましくは、0.01～0.22である。また、本発明で用いる銅合金粉末は表面の銀濃度が平均の銀濃度より高いが、平均の銀濃度の2.1倍以上80倍以下が好ましく、さらに、3倍以上30倍以下が好ましい。また、表面近傍で銀濃度が表面に向かって増加する領域を有するが、表面の銀濃度が高いことで銅の耐酸化性を向上でき、濃度勾配を持たせることで、銀のマイグレーションを防止できる。銀メッキ銅粉などでは、表面の銀の防止効果は向上できないし、銀、銅のメカニカルアロイングなどでは、耐酸化性を向上させるために多量の銀が必要になり好ましくない。本発明で用いる銅合金粉末は、チタン成分を0.1～1000ppm含有しているのが特徴である。本発明で用いるチタン成分というのは、チタン金属、チタン化合物（有機チタン化合物、無機チタン化合物）として存在するチタン成分の合計量を示すものである。中でも、有機チタン化合物が好ましい。

【0008】例えば、有機チタン化合物としては、 $R_1-Ti-(R_2)_3$ （式中 R_1 は炭素数1～4、好ましくは、炭素数1～3のアルコキ基、 R_2 は炭素数2～20、好ましくは、炭素数2～18のカルボン酸エステルが挙げられる。例えば、イソプロピルトリイソステアリ

ルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェート）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスフェートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルジメタアクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトロイソプロピルビス（ジオクチルホスフェート）チタネートなどである。

【0009】チタン成分として銅合金粉末表面に存在するのが好ましい。例えば、有機チタン化合物を銅合金粒子表面を含有することで、有機ビヒクルとのなじみ、分散性が良くなり、保存中における凝集などによる粘度上昇をぼうしすることができる。また、銅合金表面に銀が高濃度に存在することで、銅粒子表面のように徐々に銅酸化物に変質することによる粘度の上昇の問題が無いことである。つまり、銀濃度が粒子表面では高いために、有機チタン化合物を粒子表面に存在させた場合にも、主として銀成分の表面に存在するために、粘度上昇がない安定なペーストが得られるものである。

【0010】チタン成分量として、前記に示される様に、0.1～1000ppm含有してなるが、0.1ppm未満の場合には、粘度の安定性が悪く、粒子の凝集沈降が起こったりする。1000ppmを超える場合には、表面のチタン成分が多すぎて、銅合金粒子の焼結を阻害する。好ましくは、0.5～300ppmであり、より好ましくは1～100ppmである。

【0011】銅合金粒子のチタン成分含有量は、銅合金粉末を濃硝酸に完全に溶解し、ICP（セイコー電子工業製：）で測定した値である。この場合、かかる組成の銅合金粒子は、ペースト中でも前記に示される量のチタン成分量を粒子表面に含有していることを意味するものである。チタン成分量の測定は、ペースト中の銅合金粉末の場合には、銅合金粒子を遠心分離で固形分と分離したのち、銅合金粒子をろ過、50℃ 3時間 100mHg以下の減圧下で真空乾燥機により処理したのち、前記ICPにより測定したものである。

【0012】本発明の焼成用ペーストは、銅合金粉末100重量部に対して、ガラスフリット0.1～30重量部含有するが、ガラスフリットは公知のものが使用できる。例えば、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 、 $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 、 $PbO-SiO_2-ZnO$ 、 $PbO-SiO_2-CaO$ 、 $PbO-SiO_2-BaO$ 、 $PbO-SiO_2-$

B_2O_3-CaO 、 $PbO-B_2O_3-BaO$ 、 $PbO-B_2O_3-CaO$ 、 $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$ などが挙げられる。特にこれらのガラスフリットに限定するものではないが、特に、軟化点が $300\sim500^\circ C$ のものが好ましい。ガラスフリットの大きさとしては、粒子径として、 $0.1\sim10\mu m$ 程度のものが 70% 以上含まれるものが好ましい。形状についてはとくに指定されるものではない。ガラスフリットの添加量が 0.1 未満では、十分な接着強度を示さず、 30 重量部を超える場合には、ガラス成分が焼結の時に表面に浮きだしてはんだ付け不良を起こす。好ましくは、 $0.5\sim15$ 重量部であり、より好ましくは $1\sim10$ 重量部である。

【0013】また、本発明のガラスフリットは、銅合金粉末と同様にしてチタン成分を含有するのが好ましい。チタン成分としては、銅合金粉末と同様なチタン化合物を用いることができる。この場合にも、ガラスフリットのペースト中での凝集沈降が起こらないように $0.1\sim1000ppm$ 含有することが好ましい。 $0.1ppm$ 未満の場合には、凝集沈降が起こり易く、 $1000ppm$ を超える場合にはガラスフリットの軟化点を变化させて十分な強度の導体が得られない。好ましくは、 $0.2\sim500ppm$ である。銅合金粉末と同様にしてICPにより測定された値である。

【0014】本発明の焼成用ペーストは、有機ビヒクルを含有しているが、有機ビヒクルとしては、ペーストに適度の粘度、チキソトロピー性、印刷性を与えるものである。焼成時に十分に、揮散、分解あるいは解重合をする有機バインダーと溶剤を示すものである。例えば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂などの公知のものが使用できる。好ましくは、エチルセルロース、アクリル樹脂である。アクリル樹脂として、例えば、ポリメタアクリル酸ブチルエステル、ポリメタアクリル酸イソブチルエステル、低級アルコールのポリビニルブチラール樹脂が好ましい。溶剤としては、テルペノール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸ブチル、酢酸エチル、2、2、4-トリメチル-1、3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2、2、4-トリメチル-1、3-ペンタンジオールジイソブチレート、ジブチルフタレート、 α 、 β テルペノール、オクチルアルコールなどが挙げられるが特に公知の溶剤で良い。有機ビヒクルの使用量としては、導電粉末 100 重量部に対して、 $0.1\sim200$ 重量部が好ましく、さらに、 $0.1\sim100$ 重量部が好ましい。

【0015】本発明の焼成用ペーストは、銅合金粉末に

チタン成分を含有してなるが、有機ビヒクル中にチタン成分が存在していても構わない。ただし、多量に存在する場合には、粘度がなかなか安定しずらく好ましくない。好ましくは、ペースト中に銅合金粉末 100 重量部に対して、 $0.1\sim1000ppm$ 存在していても良い。

【0016】本発明の焼成用ペーストに、焼成時の焼結体と基板との接着力を向上するために、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化ビスマス、酸化バリウム、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ほうそ、酸化シリコン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化カドミウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化すず、酸化マグネシウム、タングステン金属などの粉末を添加することもできる。この場合には、銅合金粉末 100 重量部に対して、 $0.1\sim15$ 重量部まで添加できる。金属酸化物粉末の粒子径は $0.1\sim15\mu m$ 範囲で 70% 以上存在するものが好ましい。

【0017】この金属酸化物粉末の場合にも、銅合金粉末、ガラスフリットと同様にチタン成分を含有してなるものが好ましい。含有量としては $0.1\sim1000ppm$ 含有することができ、 $0.1ppm$ 未満では、凝集沈降が起こり易く、 $1000ppm$ を超える場合には、接着強度向上のための効果が悪くなる。好ましくは、 $0.4\sim500ppm$ である。銅合金粉末と同様にしてICPを用いて測定された値である。

【0018】また、必要に応じて、酸化防止剤（例えば、高級脂肪酸、リノレン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸及びこれらの銅塩、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のトリアゾール化合物、重合リン酸塩）、チキソ剤分散剤（シランカップリング、アルミカップリング、ジルコニウムカップリング剤）などを添加することもできる。また、公知の可塑剤を用いることもできる。この場合、銅合金粉末 100 重量部に対して、 $0.001\sim15$ 重量部添加して用いることもできる。

【0019】本発明の焼成用ペーストを用いる場合、印刷あるいは塗布して用いるが、セラミックス基板としては、公知のものがしようできる。例えば、アルミナ、ちっかアルミナなどのセラミック基板、コーゼライト、ムライト、ステアライト、ガラス成分を主成分にした低温焼成用基板の内層グリーンシート、外層導体として、また、タンタルコンデンサー、チタン酸塩を用いた積層セラミックコンデンサー外部電極、LCフィルターの外部電極として塗布して用いることができる。

【0020】焼成温度としては $500\sim1000^\circ C$ で焼結させるのが好ましく、雰囲気は窒素雰囲気中などの不活性雰囲気中で焼成するのが好ましい。焼成炉はベルトコンベア式連続炉を用いて焼成される公知の方法で構わない。この時、 $200\sim500^\circ C$ 程度の温度で酸素をドーピングするのが有機ビヒクルを十分に焼き飛ばすことから

好ましい。

【0021】特に、本発明の焼成用ペーストは耐酸化性に優れるため、公知の銅ペーストの様に10ppm以下に厳密に管理された雰囲気中で焼成できることはもちろんのこと、数百ppmの酸素を添加しても特性を損ねることはない。以下に本発明の焼成ペーストの実施例を示すが、各特性は、以下の条件で測定した。

銅合金粉末の表面の銀、銅濃度測定

XPS (X線光電子分光分析装置; XSAM800, KRTO S社製)を用いて、導電粉末を試料台にはりつけ、12KV, 10mA、アルゴンガス雰囲気中 10^{-8} torrで測定した。エッチング条件は、2KeV アルゴンガススパッタ 10^{-7} torr 5分間行った。測定は、測定、エッチングを5回繰り返し行い、最初の2回の測定の平均値を表面の銀濃度、表面の銅濃度とした。

【0022】銀濃度 $x = Ag / (Ag + Cu)$ 、銅濃度 $1 - x = Cu / (Ag + Cu)$

(原子比) 平均の銀、銅濃度は銅合金粉末を濃硝酸中に溶解し、ICPで測定した。

ペースト粘度変化

ペースト作製時の粘度特性をB型回転粘度計で、10rpmで測定したときの値を用いた。この時、ペースト粘度が150~350 Pa・sの範囲を設定値とした。また、一か月後の粘度変化率が30%以内の場合を良好であるとした。

チタン成分量

銅合金粉末、ガラスフリット、金属酸化物のチタン成分は、濃硝酸溶液に溶解し、ICPで測定した。溶解しないものについては、前記粉末をEPMA (堀場製作所製EMAX-2200) 加速電圧5~20kV 積算時間300秒により解析した。

【0023】有機ビヒクル中のチタン成分は、ペーストを固液分離した後、有機ビヒクル溶液をベンジルアルコールで希釈して、ICPで測定した。

導電性試験

5mm角、厚さ15 μ m焼成膜パッドを作製し、4端子法にて導電性(抵抗値)を測定した。1.5~4.5 m Ω /□を良好であるとした。

【0024】また、別に120 μ mラインを印刷して導電性(抵抗値)をチェックした。この場合も、1.5~4.5 m Ω /□を良好であるとした。

はんだ付け性試験

2mm角パッドを作製して、Sn/Pb共晶はんだ浴230℃に5秒焼成膜をデップしたときの濡れ面積が90%以上を良好であるとした。また、空気中150℃ 2時間放置後での濡れ性も試験した。

マイグレーション試験

1mm gapの焼結膜を作製しておき、gapに0.2mlの純粋を滴下し、焼結膜間に50直流電圧を印可し、電極間に100 μ Aを超えときの時間が300秒

以上を良好であるとした。

基板との接着強度試験

2mm角パッドに焼結された膜(厚さ15 μ m)にリードフレーム(0.5mm×1.5mm)を挟み込み、230℃ 共晶はんだ浴中に5秒間デップした後、垂直に曲げ、50mm/分の速度で引っ張たときの膜の剥がれ時の強度を接着強度とした。また、150℃ 1000時間放置後での強度も測定した。1.6kg以上を良好であるとした。

【0025】

【実施例】銅合金粉末の作製は表1に示される条件で作製した。

【0026】

【実施例1】粉末作製例1の粉末を10 μ m以下で気流分級機で分級した。得られた粉末は平均粒子径5 μ mであった。得られた分級100gを有機チタン化合物(イソプロピルトリイソステアイルチタネート) 10 $^{-4}$ g/cm³のトルエン溶液に2時間攪拌しながら処理した。その後ろ過により固液分離した。得られた粉末をICPで測定したところ、チタン成分が13ppmであった。

【0027】処理粉末を取り出し、粉末100重量部に対して、ガラスフリットPbO-B₂O₃-ZnO(軟化点412℃) 7重量部、酸化第一銅粉末3重量部、エチルセルロース0.3重量部、ブチルカルビトールアセテート2重量部、エチルセロソルブ2重量部を混合してペーストとした。粘度は300 Pa・sであったが、1ヶ月放置後でも305 Pa・sと安定していた。

【0028】得られたペーストをアルミナ基板上に印刷して、900℃ 窒素雰囲気中で10分間焼成した。この時、500℃まで、酸素30ppmドープした。得られた焼成膜の導電性は2 μ Ω で良好であった。耐マイグレーション試験も300秒と良好であった。接着強度は、3kgと高く、150℃ 1000時間放置後でも、2kg以上あった。はんだ濡れ性も230℃ 2時間放置後でも十分はんだ濡れが良好であった。

【0029】

【実施例2】粉末作製例2で得られた粉末の5 μ m以下を気流分級機で分級した。得られた分級粉は3 μ mであり、その100gを有機チタン化合物(イソプロピルトリオクタノイルチタネート)の10 $^{-3}$ g/cm³トルエン溶液中で2時間攪拌した。その後、ろ過し、固液分離した。得られた粉末をICPで測定したところ、チタン成分は1ppmであった。さらに、粉末100重量部にたいして、銅合金粉末と同じ有機チタン化合物で処理したPbO-SiO₂-B₂O₃-ZnO(軟化点470℃)ガラスフリット(チタン成分量3ppm)を1重量部、同じく銅合金粉末と同じ有機チタン化合物で処理した酸化第二銅粉末(チタン成分量3ppm) 1重量部、酸化ビスマス1重量部、アルリル樹脂3重量部、シリコン消泡剤0.01重量部、2、2、4-トリメチルー

1、3ペンタンジオールモノイソブチレート3重量部、 α -テルペノール1重量部を添加してペーストとした。ペーストの粘度は260 Pa $\cdot$ sであり、一か月後でも255 Pa $\cdot$ sで殆ど変化がなかった。

【0030】得られたペーストをガラス基板上にスクリーン印刷した。さらに、600℃窒素雰囲気中で20分間焼成した。この時、550℃まで、酸素100 ppmドープした。得られた導体の抵抗値は、2 m Ω /□と良好であった。耐マイグレーション性も310秒と良好であった。接着強度は3 kgと高く、150℃ 1000時間後でも2.5 kgと良好であった。はんだ濡れ性も230℃ 2時間放置後でも十分であった。

【0031】また、内部に銀の導体回路を有するムライト、ガラスを主成分にした6層多層回路基板上にスクリーン印刷して900℃ 窒素雰囲気中（500℃まで酸素200 ppmドープ）で焼成した。抵抗値は2 m Ω /□と良好であった。また、ニッケルを内部電極に有する積層セラミックコンデンサー（規格値容量1 μ mF）の外部導体として塗布した。760℃ 10分間窒素雰囲気中で焼成した。容量は規格値の $\pm$ 20%と良好であった。

【0032】

【実施例3】粉末作製例3で得られた粉末を7 μ mで気流分級で分級した。7 μ m以下の粉末の平均粒子径は4 μ mであった。分級粉末100 gを有機チタン化合物（イソプロピルジメタアクリルイソステアリルチタネート）の 10^{-2} g/cm³トルエン溶液に分散し、2時間攪拌した。その後、ろ過して、固液分離した。処理粉のチタン成分量をICPで測定した。チタン成分量は導電粉末の120 ppmであった。処理粉末100重量部に対して、PbO-B₂O₃-SiO₂ガラスフリット1重量部（軟化点490℃）、銅合金粉末と同じ有機チタン化合物で処理したPbO-B₂O₃-ZnOガラスフリット（軟化点410℃）（チタン成分量1 ppm）6重量部、有機チタン化合物（イソプロピルトリイソステアリルチタネート）を0.01重量部、エチルセルロース0.2重量部、ブチアル樹脂1重量部、酸化第一銅粉1重量部、酸化鉛粉0.1重量部、酸化亜鉛粉0.02重量部、酸化ほうそ粉末0.1重量部を添加してペーストとした。ペーストの溶液中のチタン成分をろ過して溶液分を測定したところ、導電粉末100重量部に対して、0.008重量部であった。

【0033】ペーストの粘度は200 Pa $\cdot$ sであった。一ヶ月放置後の粘度は210 Pa $\cdot$ sであり、殆ど粘度変化は無かった。また、粒子の沈降も無かった。得られたペーストをアルミナ基板上に印刷して850℃ 10分間窒素雰囲気中で焼成した。この時、500℃まで酸素50 ppmドープした。焼成導体の抵抗値は、2.3 m Ω /□と良好であった。また、耐マイグレーションは340秒と良好であった。接着強度は初期で3 kgと

高く、150℃ 1000時間放置後でも2.3 kgと高かった。はんだ濡れ性は、230℃ 2時間放置後でも良好であった。

【0034】

【比較例】

【0035】

【比較例1】粉末作製例4で得られた銅合金粉末の5 μ m以下を気流分級機で分級した。得られた銅合金粉末の平均粒子径は3 μ mであった。さらに、得られた銅合金粉末100 gを有機チタン化合物（イソプロリルイソステアリルジメタアクリルチタネート）の0.1 g/cm³トルエン溶液中に攪拌して2時間放置した。その後、ろ過し、銅合金粉末を取り出して、一部をICPで測定した。チタン成分は、30 ppmであった。得られた銅合金処理粉末100重量部に対して、同じ有機チタン化合物で処理したPbO-B₂O₃-ZnOガラスフリット（軟化点420℃）（チタン成分量20 ppm）3重量部、エチルセルロース0.3重量部、ブチルカルビトールアセテート3重量部、ジブチルフタレート0.5重量部、酸化第一銅粉1重量部を混合してペーストとした。ペーストの粘度は200 Pa $\cdot$ sと良好であった。一か月放置後でも210 Pa $\cdot$ sとほとんど変化が無かった。得られたペーストをアルミナ基板上にスクリーン印刷した。

【0036】900℃ 10分間窒素雰囲気中で焼成した。導電膜の抵抗値は3 m Ω /□と良好であった。耐マイグレーション試験の結果、50秒と耐マイグレーション性が悪かった。

【0037】

【比較例2】粉末作製例5で得られた銅粉末の中5 μ m以下を気流分級機で分級した。得られた分級粉を有機チタン化合物（イソプロピルトリクミルフェニルチタネート） 10^{-3} g/cm³のトルエン溶液中で3時間攪拌しながら処理し、その後、ろ過により固液分離した。得られた銅処理粉末の一部をICPにより測定したところ、チタン成分は20 ppmであった。

【0038】得られた銅処理粉末100重量部に対して、PbO-B₂O₃-SiO₂ガラスフリット（軟化点460℃）3重量部、エチルセルロース0.2重量部、アクリル樹脂1重量部、ブチルセロソルブ2重量部、酸化第一銅粉0.5重量部混合してペーストとした。ペーストの粘度を測定したところ、200 Pa $\cdot$ sであった。一か月放置後、測定したところ、300 Pa $\cdot$ sと高くなっていた。

【0039】ペーストをアルミナ基板上に印刷して、850℃ 10分間窒素雰囲気中で焼成した。この時、500℃まで酸素200 ppmドープした。得られた導電膜の導電性は、10 m Ω /□と悪かった。はんだ付け性も悪かった。実施例2と同じ、低温焼成多層回路基板の外部導体として印刷して実施例2と同じ条件で焼成し

た。抵抗値は $12\text{ m}\Omega/\square$ と悪かった。

【0040】実施例2と同じ、積層セラミックコンデンサーの外部導体として塗布し、同じ条件で焼成した。容量は規格値の1.5%の値しか得られなかった。

【0041】

【比較例3】粉末作製例6で得られた粉末（表面の銀濃度は平均値より低い）を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で分級した。得られた粉末の平均粒子径は $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。分級粉 100 g を取り出し、有機チタン化合物（イソプロピルトリイソステアリルチタネート）の $10^{-3}\text{ g}/\text{cm}^3$ トルエン溶液に3時間攪拌しながら処理した。銅合金処理粉をICPで測定したところ、 30 ppm であった。処理粉 100 重量部に対して、銅合金粉末と同じ有機チタン化合物で処理した $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ガラスフリット（軟化点 470°C ）（チタン成分 3 ppm ）2重量部、エチルセルロース0.2重量部、酸化ビスマス粉0.3重量部添加してペーストとした。粘度測定の結果、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。一か月放置後の粘度は、 $1050\text{ Pa}\cdot\text{s}$ とかなり高くなっていた。ペーストをアルミナ基板上に印刷して 900°C 10分間窒素雰囲気中で焼成した。この時、 500°C まで酸素 200 ppm ドープした。得られた導電膜の導電性は、 $20\text{ m}\Omega/\square$ と高かった。はんだ付け性も悪かった。

【0042】

【比較例4】実施例1で用いたガラスフリットの量を50重量部にする以外は、同じ組成でペーストを作製した。銅合金粉末の含有チタン量は 10 ppm であった。粘度は作製時 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。一か月放置後では、 $290\text{ Pa}\cdot\text{s}$ とほぼ安定していた。

【0043】作製したペーストをアルミナ基板上にスクリーンスクリーン印刷して、 600°C 窒素雰囲気中で10分間焼成した。得られた導電膜上にガラスが浮き上がっており、抵抗値は、 $40\text{ m}\Omega/\square$ と高かった。はんだ付け性も悪かった。

【0044】

【比較例5】実施例1で用いたガラスフリットの量を0.01重量部にする以外はすべて同じ組成でペーストを調整した。銅合金粉末のチタン成分量は、 1 ppm で

あった。粘度は $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、一か月放置後では、 $155\text{ Pa}\cdot\text{s}$ とあまり変化はなかった。得られたペーストをムライト基板上にスクリーン印刷して 750°C 窒素雰囲気中で10分間焼成した。得られた導電体の導電性は、 $2\text{ m}\Omega/\square$ と良好だが、導電膜がはがれてしまった。

【0045】

【比較例6】実施例1で用いた銅合金粉末を実施例1と同じ有機チタン化合物（イソプロピルトリイソステアイルチタネート）の $10^{-4}\text{ g}/\text{cm}^3$ 溶液中で2時間処理した。ろ過して銅合金粉末のチタン成分を測定したところ、 1300 ppm であった。得られた銅合金粉末 100 重量部に対して、同じ有機チタン化合物で処理した $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ガラスフリット（チタン成分 1200 ppm ）2重量部、アクリル樹脂2重量部、エチルセルロース0.1重量部、同じ有機チタン化合物で処理した酸化カドミウム粉末（チタン成分 1100 ppm ）0.3重量部を混合してペーストとした。

【0046】粘度測定の結果、作製時 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であったものが、一か月放置後では $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と増粘していた。また、得られたペーストをアルミナ基板上にスクリーン印刷し、 780°C 窒素雰囲気中で10分間焼成した。導電性は $4.5\text{ m}\Omega/\square$ であった。しかし、導電膜表面にチタン酸化物が析出してはんだ付け性は悪かった。

【0047】

【比較例7】粉末作製例1で用いた銅合金粉末（有機チタン処理なし） 100 重量部に対して、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスフリット2重量部、エチルセルロース0.5重量部、酸化第一銅粉末1重量部を混合してペーストとした。得られたペーストの粘度は、作製時で $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ しかなく、一か月放置後の粘度は $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と半分に低下していた。この時、ペースト中の銅合金粉末の沈降が見られた。スクリーン印刷したが、ダレが生じてうまく印刷できなかった。

【0048】

【表1】

粉末 作製例	平均		溶解 温度℃	アトマイズガス	粒子径 μm	表面	
	Ag	Cu				Ag	Cu
1	0.1	0.9	1700	窒素 50kg/cm ²	11	0.8	0.2
2	0.3	0.7	1700	ヘリウム 30kg/cm ²	10	0.9	0.1
3	0.05	0.95	1750	窒素 70kg/cm ²	9	0.6	0.4
4	0.7	0.3	1700	窒素 30kg/cm ²	14	0.9	0.1
5	0	1.0	1700	窒素 60kg/cm ²	10	0	1.0
6	0.05	0.95	1700	空気 40kg/cm ²	15	0.01	0.99

【0049】

【発明の効果】本発明は、チタン成分を有する表面に銀が高濃度に濃縮した銅合金粉末を用いた焼成用ペーストに関するものであり、耐酸化性に優れることのみなら

ず、ファインライン回路にも十分可能で、長期保存しても安定な粘度を有する優れたペーストを提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5

// H 0 1 G 1/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

F 9174-5E